

UHLIČITANOVÁ ROVNOVÁHA – ENVIRONMENTÁLNA KVALITA VODY

Daniela CVELIHÁROVÁ¹ - Alena PAULIKOVÁ²

CARBONBALANCE – ENVIRONMENTALQUALITY OF WATER



¹ Technická univerzita v Košiciach, SvF, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika ✉ Email: daniela.cveliharova@tuke.sk

² Slovenská technická univerzita, Materiálovotechnologická fakulta, Trnava, Jána Bottu 25, 917 24, Trnava Slovenská republika ✉

Email: alena.paulikova@stuba.sk ORCID iD: 0000-0002-2959-5656

Competing interests : The author declare no competing interests.

Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

ABSTRAKT

Jednou z najdôležitejších chemických rovnováh v hydrochémii a technológii vody je vápenato-uhličitanová rovnováha, ktorá má význam pri hodnotení agresívnych a inkrustujúcich účinkov vôd. Vápnik a horčík sa vyskytujú vo vodách prevažne ako jednoduché ióny Ca^{2+} a Mg^{2+} . Vápnik a horčík sú zvyčajne hlavnými kationmi v prírodných vodách. Vysoká koncentrácia vápnika a horčíka je viazaná na prítomnosť dostatočného množstva rozpusteného oxidu uhličitého. Agresívne vody sú vody, ktoré aktívne vstupujú do chemických reakcií a ničia rôzne konštrukcie z betónu a kovu. Pitná voda nemôže pôsobiť agresívne.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: pitná, agresívna a tvrdá voda, korózia, tvrdosť vody, vodný kameň

ABSTRACT

One of the most important chemical balances in hydrochemistry and water technology is the calcium-carbonate balance, which is important in evaluating the aggressive and incrusting effects of water. Calcium and magnesium occur in waters mainly as simple Ca^{2+} and Mg^{2+} ions. Calcium and magnesium are usually the major cations in natural waters. High concentrations of calcium and magnesium are associated with the presence of sufficient dissolved carbon dioxide. Aggressive waters are waters that actively enter into chemical reactions and destroy various concrete and metal structures. Drinking water cannot be aggressive.

KEY WORDS: drinking, aggressive and hard water, corrosion, water hardness, limescale

ÚVOD

Vodivosť ako ukazovateľ celkového množstva rozpustených minerálov obsiahnutých vo vode vyjadruje nepriamo obsah minerálnych látok – “solí”. Limit vodivosti pre pitnú vodu je 125 mS/m pri 20°C.

Súčasná legislatívne požiadavky na obsah Ca a Mg v pitnej vode v SR Vyhláška č. 247/2017, [15, 20] ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou Mg: 10 - 30 mg/l (OH); 125 mg/l (MH) Ca: > 30 mg/l (OH) Ca + Mg: 1,1 - 5,0 mmol/l (OH). [20]

Environmentálne normy EÚ patria medzi najprísnejšie na svete. Väčšina ľudí žijúcich v EÚ má veľmi dobrý prístup ku kvalitnej pitnej vode, a to vďaka roky fungujúcej legislatíve EÚ [15].

STN 75 7151: 2002 Kvalita vody. Požiadavky na kvalitu vody dopravovanej potrubím

Táto norma je určená prednostne pre prevádzkovateľov verejných vodovodov [18]. Predmetom normy je stanovenie požiadaviek na kvalitu vody dopravovanej potrubím verejných vodovodov vzhľadom na jej účinky na potrubný materiál (oceľové a liatinové potrubie, azbesto - cementové potrubie, potrubie s cementovou výstelkou, betónové potrubie, potrubie z plastov a skla) ako aj požiadavky na kvalitu vody prichádzajúcej do kontaktu s produktmi vzájomnej reakcie materiálu potrubia a dopravovanej vody pri teplote do 25°C. Používajú sa v nej termíny ako agresivita vody, korózia, hodnota pH_s, index nasýtenia (Langelierov index nasýtenia I_s, presýtenie vody uhličitom vápenatým, inkrustácia potrubia, tlmivá kapacita vody, depozícia, inkrustačný index

AGRESÍVNA VODA

Agresívna voda je voda pôsobiaca škodlivo na materiály a konštrukcie, zintenzívňuje koróziu kovov, rozruša betón rozpúšťaním, vylúhovaním a premenou jeho zložiek. Agresivitu agresívnej vody najčastejšie spôsobuje zvýšený obsah síranov a oxidu uhličitého CO₂. Proti účinkom agresívnej vody sa konštrukcie chránia izoláciou [5]. Agresivita je vlastnosť vody, ktorá spôsobuje rozrušovanie určitého materiálu, potrubia, objektov a zariadení [6].

Typy korózie [19]:

- tepelno-galvanická korózia, ktorá najprv ovplyvňuje potrubia na teplú vodu
- korózia, ktorá ovplyvňuje celý systém

Voda s nízkym pH tak môže mať agresívne účinky na potrubný materiál [5].

Agresívna voda je voda s nečistotami, ktoré ničia betón, kovy a skaly. Rozlišujte medzi agresivitou na báze oxidu uhličitého, vylúhovania, všeobecných kyselín, síranov, magnézia a kyslíka. U rôznych kovových konštrukcií a mechanizmov prítomnosť agresívnych aniónov, ako je Cl⁻ vo vode, ktorá ich obklopuje, skracuje ich životnosť v dôsledku korózie a praskania.

Medzi agresívne vody patria [11]:

- odpadová voda z morenia kovov
- voda z elektrolytických predajní
- voda z výroby minerálnych kyselín a nitro produktov
- vody obchodov ropných rafinérií obsahujúce sírovodík, kyseliny a oxid siričitý
- odpadová voda zo zariadení na metalurgiu železa odpadová voda z koksovní a staníc na výrobu plynu
- kyslé vody siričitanovo-celulózových mlynov atď.

Agresívne vody sú prírodné a umelo sa vytvárajú v procese ťažby, pri vypúšťaní odpadových vôd z chemického, metalurgického priemyslu atď. Existujú nasledujúce druhy agresivity vody: oxid uhličitý, výluh, všeobecná kyselina, síran, magnézium, kyslík. Vplyv agresívnych vôd sa znižuje riadením režimov prítoku povrchových a podzemných vôd a odtoku banských vôd, znižovaním času kontaktu vody s minerálmi, teplotou a rýchlosťou obnovy roztoku.

Deštruktívny účinok agresívnych vôd na kov sa zníži použitím kyselinovzdorných a korózii odolných zariadení a strojov vyrobených s použitím legujúcich prvkov v zliatinách, fólií so zvýšenou

uvoľňovacou energiou (ktorá inhibuje koróziu a zvyšuje odolnosť kovu). a zavedenie dusíka do chrómovej ocele [13] (Obr. 1).

Korózný potenciál (agresivita) pitnej vody je dôležitým faktorom v rozvodoch vody z hľadiska zdravia spotrebiteľa [10]. Mäkká voda je v styku s kovovými povrchmi agresívna a spôsobuje koróziu. Pitná voda je preto často zafarbená na hnedo. Výsledkom pôsobenia sú netesnosti a poruchy v potrubí. [14] Obmedzenie agresívnych vlastností vody - úprava vody:

- rekarbonizácia: zvyšovanie obsahu Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- .
- odkysľovanie: znižovanie obsahu agresív. CO_2 (zvyšovanie Ca^{2+} , Mg^{2+})
- použitie potrubia z odolnejšieho materiálu (antikorová oceľ, plast)
- účinná ochrana vnútorného povrchu potrubia (cementová výstelka) [20].

Úpravňu vody je vhodné umiestniť čo najbližšie k zdroju vody, aby trasa agresívnej vody bola čo najkratšia (na vstupe do objektu, alebo na vstupe do systému teplej vody a cirkulácie) [2].



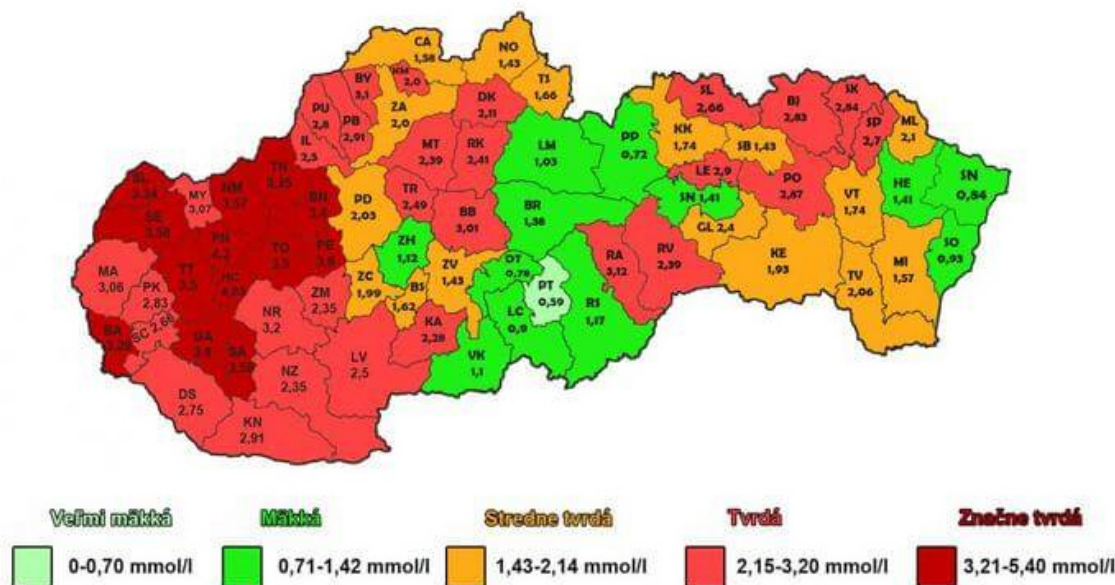
Obrázok 1 - Výsledok agresívneho pôsobenia vody na potrubie

TVRDÁ VODA

Tvrdosť vody je starší pojem, ktorý vyjadruje koncentráciu kationov dvojmocných kovov alkalických zemín, predovšetkým vápnika a horčíka v prírodných vodách. Tieto kationy vytvárajú soli s aniónmi, prítomnými vo vode (hlavne hydrogenuhličitan, uhličitan, sírany, chloridy). Poznáme rôzne druhy tvrdosti, pričom v rôznych štátoch sa tento pojem definuje rozdielne.

V spojitosti s obsahom vápnika a horčíka sa niekedy hovorí o tzv. tvrdosti vody, ktorá však v literatúre nie je definovaná jednotne, pretože sa vychádza buď z hľadiska technologického alebo analytického. Pitná voda je jednou zo základných zložiek ľudskej výživy. Vyžaduje sa, aby nielenže neškodila ľudskému organizmu, ale aby mala aj biologickú hodnotu. Mala by obsahovať množstvo látok, predovšetkým stopové biogénne prvky v takom množstve a pomere, aby sa zabezpečila ich optimálna využiteľnosť ľudským organizmom. V pitnej vode sa preto vyžaduje a sleduje aj prítomnosť a množstvo látok, ktoré ľudský organizmus potrebuje na správny vývoj a rast. Pitná voda pochádzajúca z akéhokoľvek prírodného zdroja musí vyhovovať predpísaným zdravotným a technickým požiadavkám. Voda nesmie obsahovať predovšetkým také organizmy alebo také koncentrácie látok, ktoré majú alebo by mohli mať po dlhodobom používaní nepriaznivý vplyv na zdravie ľudí. Pitná voda má byť chutná, má mať dobrý vzhľad, má byť bez nepríjemného pachu a má mať primeranú teplotu, aby pôsobila osviežujúco. Rozvod pitnej vody potrubím nemá jej kvalitu zhoršovať [1].

Asi 75% obyvateľov Slovenska žije v oblasti kde je tvrdá voda [4] (Obr. 2).



Obrázok 2 - Mapa tvrdosti vody pre jednotlivé okresy na Slovensku

Proces tvorby vodného kameňa je dôsledok toho, že prebieha tvorba zárodkov a rast kryštálov, ktoré spôsobujú tvrdosť vo vode ako aj vo vodných roztokoch [17]. Vytváranie zárodkov a rast kryštálov anorganických častíc, ktoré spôsobujú tvrdosť vo vode ako aj vo vodných roztokoch, zapríčiňujú tvorbu vodného kameňa. Spúšťačom procesu kryštalizácie je presýtenie [16]. Pri homogénnej kryštalizácii je rýchlosť rastu kryštálov vyššia ako pri tvorbe zárodkov. Avšak, pri heterogénnej kryštalizácii je to naopak. Rýchlosť tvorby zárodkov môže dosahovať 103 až 104 násobok rastovej rýchlosti. Homogénna kryštalizácia je kryštalizácia v celom objeme daného roztoku, kým heterogénna je lokalizovaná na povrchu, napr. vnútorný povrch potrubia [1]. Inkrustáciou sa rozumie vznik príľnavých vrstiev určitého materiálu, potrubia, objektov a zariadení, tuhých látok vylúčených z vody a postupné upchávanie potrubí a zariadení týmito látkami [6].

Termodynamický stav roztoku tvorí a určuje jeho štruktúru. Teda, pri kryštalizácii prebieha zmena štruktúry roztoku. Pomocou zmeny štruktúry roztoku, môžeme zmeniť kinetiku (rýchlosť) kryštalizácie. Ak soľ, ktorá iniciuje tvorbu vodného kameňa, kryštalizuje v rôznych kryštalografických modifikáciách, potom zmenou štruktúry roztoku, môžeme vyvolať kryštalizáciu danej kryštalografickej modifikácie [1].

Tvrdosťou vody sa vo všeobecnosti rozumie súčet obsahu vápnika a horčíka vo vode. Stanovuje sa titračnou metódou a vyjadruje sa v jednotkách mmol/l [5]. Z technického hľadiska bola navrhnutá stupnica tvrdosti vody. Zo zdravotného hľadiska dávame prednosť tvrdšej vode vzhľadom k dokázanému preventívnemu vplyvu na vznik srdcovo-cievnych ochorení. Prítomnosť vápnika a horčíka spolu s ďalšími minerálmi zlepšuje senzorické vlastnosti pitnej vody - pomáha vytvárať príjemnú chuť vody. [9] Do triedy karbonátov a nitrátov patria soli kyseliny uhličitej (uhličitaný čiže karbonáty) a kyseliny dusičnej (dusičnaný čiže nitráty) [3]. Prítomnosť vápnika (Ca^{2+}) a magnézia/horčíku (Mg^{2+}) vo vode sa vo všeobecnosti nazýva tvrdosť vody. Celková mineralizácia vody sa stanovuje vážením úsušku pri teplote 105 °C. Nad hodnotu 200 mg/l sa voda považuje za minerálnu.

Tvrdosť vodysaudáva sa v miligramoch na liter alebo v stupňoch tvrdosti. Tiež sa udáva ekvivalentom 1 mg Ca^{2+} v 1 litre vody (1 mmol/l) [4]. Tvrdosť vody je starší pojem, ktorý vyjadruje koncentráciu kationov dvojmočných kovov alkalických zemín, predovšetkým vápnika a horčíka v

prírodných vodách. Tieto kationy vytvárajú soli s aniónmi, prítomnými vo vode (hlavne hydrogénuhličitan, uhličitan, sírany, chloridy). Vápnik a horčík sa do vody dostávajú rozpúšťaním (vyluhovaním) vápencov CaCO_3 , dolomitov $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, magnezitu MgCO_3 , sádrovca CaSO_4 , hlinito-kremičitanov Ca a Mg a iných minerálov, pričom vyšší obsah Ca a Mg vo vodách závisí od koncentrácie CO_2 . Koncentrácia Ca sa pohybuje v obyčajných podzemných a povrchových vodách v rozmedzí desiatok až stoviek mg/l , obsah Mg v rozmedzí jednotiek až desiatok mg/l .

Poznáme rôzne druhy tvrdosti, pričom v rôznych štátoch sa tento pojem definuje rozdielne [6]. Tvrdosť vody sa delí na tzv. karbonátovú (uhličitanovú) a nekarbonátovú. Karbonátovú tvrdosť, predtým nesprávne označovanú ako prechodnú (odvodená z toho, že sa dá varom odstrániť), spôsobujú rozpustené hydrogénuhličitan vápnika a horčíka [72]. Tvrdosť uhličitanová (TU) predstavuje časť celkovej tvrdosti, zodpovedajúca obsahu hydrogénuhličitanov vo vode (látková koncentrácia $\text{Ca} + \text{Mg}$ je vyvážená látkovou koncentráciou HCO_3^- , ktorú vyjadrujeme pomocou $\text{KNK}_{4,5}$ v mmol/l). Uhličitanová tvrdosť je termín, ktorý neodpovedá tvrdosti, ale skôr alkalite (alkalita je schopnosť roztoku odolávať zmene pH prídavkom kyseliny) z uhličitanov a hydrogénuhličitanov. Niektoré ďalšie anióny (napr. hydroxidy, boritany, kremičitany a fosforečnany) môžu prispieť k zvýšeniu alkality [6].

Nekarbonátovú tvrdosť, predtým opäť nesprávne označovanú ako stálu (pretože sa varom nedá odstrániť), spôsobujú predovšetkým chloridy, sírany, dusičnany a kremičitany vápnika a horčíka [72]. Tvrdosť neuhličitanová (TN) predstavuje časť celkovej tvrdosti, pričom vyjadruje obsah Ca a Mg viazaného na síranové, chloridové alebo dusičnanové ióny. Počíta sa pomocou vzorca $\text{TN} = \text{TC} - \text{TU}$ [6].

Súčtom karbonátovej a nekarbonátovej tvrdosti je tvrdosť celková [72]. Tvrdosť celková odpovedá súčtu koncentrácie vápnika a horčíka, resp. súčtu vápnikovej a horčíkovej tvrdosti, t. j. $\text{TC} = \text{TCa} + \text{TMg}$. Celková tvrdosť a tvrdosť uhličitanová sú dva rozdielne pojmy, ale v niektorých prípadoch môžu mať rovnakú hodnotu, závisí to od rozpustených kationov a aniónov vo vode. Napr. veľké množstvo NaHCO_3 zvyšuje hodnotu uhličitanovej tvrdosti, ale neovplyvňuje celkovú tvrdosť, naopak veľké množstvo MgSO_4 zvyšuje celkovú tvrdosť, ale neovplyvňuje tvrdosť uhličitanovú. Obyčajne v čistých vodách prevláda z kationov vápnik a horčík (približne v pomere 3 : 1) a z aniónov hydrogénuhličitan. Preto hodnota pre tvrdosť celkovú a tvrdosť uhličitanovú býva často veľmi podobná. V našej legislatíve sa pojem tvrdosť vody nenachádza, tvrdosťou vody sa rozumie súčet $\text{Ca} + \text{Mg}$, výsledky sa udávajú v mmol.l^{-1} . [6] Povrchová a najmä podzemná voda obsahuje vápnik a horčík, ktoré sú prítomné najmä vo forme kationov Ca^{2+} a Mg^{2+} . (Vo vyššie mineralizovaných vodách sa v malej koncentrácii môžu tvoriť aj rôzne iónové asociáty obsahujúce vápnik alebo horčík). Koncentrácia iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} vo vode závisí od geologickej skladby horniny, ktorou voda preteká. Prítomnosť týchto iónov ovplyvňuje úžitkové vlastnosti vody, a v prípade pitnej vody a minerálnych vôd aj jej chuť. Voda s vyšším obsahom Ca^{2+} a Mg^{2+} iónov sa nehodí na pranie, nanapájanie parných kotlov a podobne. V spojitosti s vápnikom a horčíkom sa v chémii vody často v minulosti používal termín „tvrdosť vody“. S uvedeným termínom sa v literatúre aj praxi stretávame doteraz. Namiesto názvu „tvrdosť vody“ sa v súčasných normách a predpisoch používa presné vyjadrenia chemického zloženia vody.

Názvom „tvrdosť vody“ sa rozumie súčet koncentrácie vápnika a horčíka vo vode (Ca^{2+} a Mg^{2+}); (niekedy aj súčet $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+}$). Tvrdosť vody sa vyjadruje sa v mmol Ca^{2+} a Mg^{2+} v 1 litri vody. Zastarané, i keď stále sa vyskytujúce, je vyjadrovanie tvrdosti vody v nemeckých stupňoch. Nemecký stupeň (°nem) zodpovedá 10 mg CaO v 1 litri vody, pričom na hmotnosť CaO sa prepočíta celá látková koncentrácia vápnika a horčíka. Pre prepočet platí: 1 $\text{mmol/l} = 5,6$ °nem. Ako uhličitanová (prechodná) tvrdosť vody sa označuje (označovala) tá časť koncentrácie iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} , ktorá je úmerná koncentrácii hydrogénuhličitanových aniónov (HCO_3^-). Ako neuhličitanová (stála) tvrdosť vody sa označovala tá časť koncentrácie iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} , ktorá je priradená k

ostatným aniónom (SO_4^{2-} , Cl^-). Súčet uhličitanovej a neuhličitanovej tvrdosti sa potom dáva celkovú tvrdosť vody. Celková tvrdosť vody teda zodpovedá celému obsahu vápnika a horčíka vo vode. V podzemných a povrchových vodách býva koncentrácia vápnika obvykle 2 až 5 násobne vyššia ako koncentrácia horčíka. Koncentrácia iónov Ca^{2+} v podzemných a povrchových vodách býva v rozpätí jednotiek až stoviek mg/l, koncentrácia Mg^{2+} v jednotkách až desiatkach mg/l. Pri zohrievaní a vare sa najmä vápnik a čiastočne aj horčík vylučuje vo forme nerozpustných uhličitanov (najmä CaCO_3), prípadne sa usadzujú aj sírany a kremičitany. Tvrdosť prírodných, najmä tečúcich povrchových vôd býva je značne premenlivá. Soli vápnika a horčíka ovplyvňujú aj chuť vody. Najlepšie chuťové vlastnosti majú vody s obsahom iónov Ca^{2+} a HCO_3^- [8].

Tvrdosťou vody sa vo všeobecnosti rozumie súčet obsahu vápnika a horčíka vo vode. Stanovuje sa titračnou metódou a vyjadruje sa v jednotkách mmol/l. Vápnik a horčík sa do vôd dostávajú vylúhovaním vápencov a dolomitov, preto sa tvrdosť vody v rôznych geologických oblastiach často líši. Odporúčané hodnoty obsahu vápnika a horčíka v pitnej vode podľa súčasnej legislatívy na Slovensku sú nasledovné: vápnik > 30 mg.l-1, horčík 10 až 30 mg.l-1 a súčet vápnika a horčíka 1,1 – 5 mmol.l-1. Z technického hľadiska bola navrhnutá stupnica tvrdosti vody nasledovne: veľmi mäkká voda (< 0,50 mmol/l), mäkká voda (0,70 – 1,25 mmol/l), stredne tvrdá voda (1,26 – 2,50 mmol/l), tvrdá voda (2,51 – 3,75 mmol/l), veľmi tvrdá voda (> 3,76 mmol/l). Okresom s najnižšou tvrdosťou pitnej vody je Poltár s hodnotou 0,52 mmol/l, naopak okresom s najvyššou tvrdosťou vody sú Piešťany s hodnotou 4,11 mmol/l [9]. Na území Slovenskej republiky je tvrdosť vody veľmi rozdielna a závisí od typu pôdy a od ročného obdobia.

Voda z prameňov bohatých na zrážky, ktorá pochádza z málo rozpustných vrstiev hornín, je mäkká. Voda v oblastiach chudobných na zrážky je tvrdšia. V oblastiach bohatých na vápenec a sadrovec môže byť voda veľmi tvrdá. Keď prší, dážď reaguje s oxidom uhličitým vo vzduchu za vzniku kyseliny uhličitej. Keď tento zriedený roztok kyseliny uhličitej preteká cez vápenec alebo kriedu, reaguje s uhličitanom vápenatým v skalách za vzniku hydrogenuhličitanu vápenatého vo vápenci Na rozdiel od CaCO_3 , hydrogenuhličitan je rozpustný vo vode a Ca^{2+} ióny robia vodu tvrdou.

Uhličitan vápenatý v kriede a vápenci je hlavnou príčinou tvrdosti vody. V niektorých oblastiach síran vápenatý, ktorý sa vyskytuje ako sadrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a anhydrid (CaSO_4) taktiež zapríčiňuje tvrdosť. Síran vápenatý je len nepatrne rozpustný vo vode, ale dostatočne sa rozpúšťa na vznik tvrdej vody. Vo vápencových oblastiach vznikli jaskyne, keď dažďová voda reagovala s vápencovými skalami. Vodu, ktorá obsahuje väčšie množstvo rozpustených solí vápnika a horčíka, nazývame tvrdá voda. Podľa obsahu aniónov kyselín rozlišujeme prechodnú (uhličitanovú) a trvalú tvrdosť vody, ktorú spôsobujú najmä sírany.

Prechodnú tvrdosť vody zapríčiňuje rozpustený hydrogenuhličitan vápenatý a horečnatý. Počas zohrievania vody sa hydrogenuhličitan vápenatý rozkladá na oxid uhličitý a málo rozpustný uhličitan vápenatý. Rozpustnosť oxidu uhličitého vo vode sa s teplotou znižuje a uhličitan vápenatý sa usadzuje ako tzv. vodný kameň, napr. na ohrievacích špirálach, vykurovacom potrubí alebo v hrncoch. Povarením teda možno prechodnú tvrdosť vody odstrániť. Prechodná a trvalá tvrdosť vody tvoria spolu celkovú tvrdosť vody.

Tvrdosť vody sa v praxi hodnotí stupnicami tvrdosti vody - mäkká, stredne tvrdá (optimálna), tvrdá, príp. veľmi tvrdá - v ktorých je zahrnutá celková tvrdosť vody. Keď sa tvrdá voda vyvarí alebo povrie, hydrogenuhličitan vápenatý v nej sa rozkladá na uhličitan vápenatý, vodu a oxid uhličitý. Uhličitan vápenatý je nerozpustný a tvorí nánosy vnútri kanvice, či potrubia (Obr. 3).

V potrubí mäkké, mazľavé nánosy, často vo forme filmu, bývajú väčšinou kolmo zvlnené k ose potrubia [8]. Táto reakcia je reverzibilná k tej, ktorou vzniká tvrdá voda. Reakcia taktiež objasňuje tvorbu stalagmitov a stalaktitov vo vápencových jaskyniach.

Teplota vnútri jaskýň je práve vhodná na rozklad niektorej tvrdej vody a necháva nepatrne vrstvy CaCO_3 . Viac vody kvapká dolu a nánosy sa zväčšujú.

Nánosy takto vznikajú, kde kvapky zasahujú podlahu. Po stovkách rokov nánosy rastú do obrovských stalagmitov a stalaktitov [7].



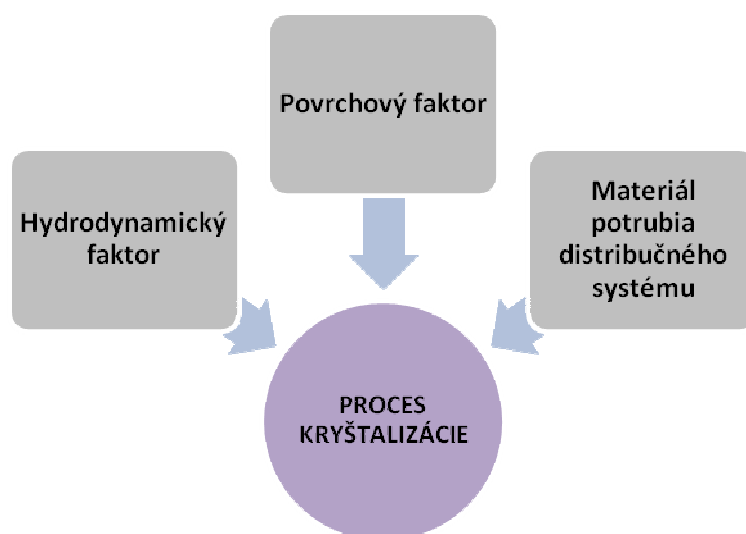
Obrázok 3 - Vodný kameň na ohrievacej špirále a na stenách potrubia [12]

Proces kryštalizácie ovplyvňuje viacero faktorov.

Hydrodynamický faktor - hlavný faktor vplyvajúci na proces kryštalizácie. S týmto faktorom úzko súvisí hrúbka vrstvy kryštalických zárodkov vodného kameňa, ktoré sú vytvorené vo vnútri potrubného systému. Nultý, tzv. ideálny stav je potrubie bez vrstvy kryštalických zárodkov, pretože táto vrstva bráni prechodu tepla medzi objemom vody a vnútornou stenou potrubia. Frekvencia hydrodynamického pulzovania je priamoúmerná od rýchlosti prúdenia vody a pulzovanie bráni zachytávaniu kryštálikov na vnútornom povrchu potrubia.

Povrchový faktor - na povrchu potrubia musia byť aktívne centrá, tvorené energeticky rôznorodými časticami. V kryštalickej mriežke sa objavujú poruchy materiálu. Na prvom mieste sú to dislokácie. Parametre kryštalických mriežok materiálu povrchu a látky, ktorá na ňom kryštalizuje sa nesmú odlišovať o viac ako o 20 % na základe princípu štruktúrne-geometrickej podobnosti.

Heterogénny povrch môže slúžiť ako matrica, ktorá formuje kryštálik soli. Hlavným spúšťačom je nasýtenie roztoku. So zvyšujúcou sa koncentráciou začína povrchová kryštalizácia soli. Materiál potrubia distribučného systému - ak je distribučné médium voda, potom sa môžu vyskytnúť na povrchu aj CaCO_3 a CaSO_4 [1].



Obrázok 4 - Faktory procesu kryštalizácie

VÁPENATO- UHLIČITANOVÁ ROVNOVÁHA

Aby voda nemala ani korozívne ani inkrustujúce účinky, musí byť v stave vápenato-uhličitanovej rovnováhy, teda ak existuje rovnováha medzi iónmi HCO_3^- , Ca^{2+} a voľným CO_2 . Reakciu možno vyjadriť rovnicou:

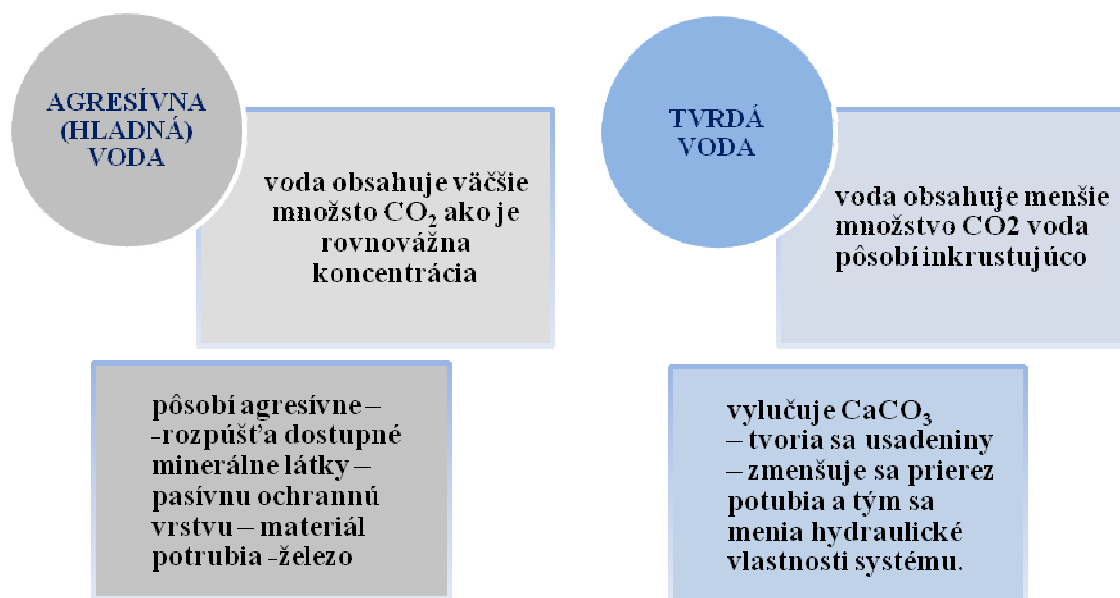


teda reakcia prebieha obidvoma smermi, pričom množvo látok vstupujúcich a vystupujúcich z reakcie sa nemení. Takáto koncentrácia CO_2 sa nazýva rovnovážna. Pokiaľ je prepravovaná voda v rovnovážnom stave, na povrchu potrubia sa vytvára tenká pasívna ochranná vrstva, ktorá bráni korózii [2].

Vápenato-uhličitanovú rovnováhu ovplyvňuje celkom 6 zložiek (H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , OH^-). Podstata vápenato-uhličitanovej rovnováhy závisí od:

- dvoch rovníc pre disociačné konštanty kyseliny uhličitej K_1 , K_2 ,
- rovnice pre súčin rozpustnosti $\text{CaCO}_3(\text{s})$, K_S ,
- rovnice pre iónový súčin vody K_W ,
- rovnice elektroneutrality
- rovnice analytických koncentrácií

Okrem toho závisí vápenato-uhličitanová rovnováha od pH, teploty a iónovej sily vody. Ak je narušená vápenato - uhličitanová rovnováha, voda je agresívna alebo tvrdá (Obr. 5):



Obrázok 5 - Agresívna a tvrdá voda

ZÁVER

Vodu vyskytujúcu sa v prírode môžeme pokladať za roztok anorganických a organických látok. Chemicky čistá voda je destilovaná voda. Pitná voda nikdy nie je chemicky čistou zlúčeninou H_2O , ale systémom vo vode rozpustných plynov, organických a minerálnych látok. Medzi hlavné anorganické súčasti prírodných vôd patrí vápnik (Ca), horčík (Mg) a sodík (Na), ktoré sú prítomné prevažne ako kationy, a z aniónov hydrogenuhličitan, sírany a chloridy [17]. Vodárenské spoločnosti ručia pravidelnými rozborami vody a zdravotným zabezpečením za vysokú kvalitu poskytovanej pitnej vody [15]. Hlavným cieľom článku bolo informovať o uhličitanovo - vápenatej rovnováhe vo vode, o rozdieloch medzi agresívnou a tvrdou vodou a tak uviesť charakteristiky environmentálnej kvality tohto životne dôležitého elementu.

Tento článok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0230/21 Environmentálna kvalita a životný cyklus stavebných materiálov.

- [1] Pauliková, A., Paulová, L.: Úprava teplej úžitkovej vody v domácnostiach a priemyselných prevádzkach - fyzikálna úprava. Časopis: Plynár – vodár – kurenár + klimatizácia. č. 5/2009, str. 36 – 40, ISSN 1335-9614
- [2] <https://www.obcanskavystavba.cz/2009/07/korozia-a-inkrustacia-vodovodnych-potrubiv-budovah/>
- [3] Zimák,J.: Systematická mineralogie: 2005: dostupné na internete:
https://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2005_Zimak_Jiri_Systematicka_mineralogie.pdf
- [4] <https://www.aquatrend.sk/blog/fakty-o-vode-a-tvrdosti-vody>
- [5] <https://beliana.sav.sk/heslo/agresivna-voda>
- [6] Ilavský, J. 2015. Chémia vody (laboratórne cvičenia). 1. vyd. Bratislava : STU, 2015. 189 s. ISBN 978-80-227-4421-8
- [7] https://www.google.sk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewiSpfmzkujxAhXG_7sIHbsGAAsQFnoECAwQAAB&url=http%3A%2F%2Fgturzovka.edupage.org%2Ffiles%2FCHE_Chemicke_a_fyzikalne_vlastnosti_vody.doc&usg=A0Vaw1K8_RfiegDCQnkch0hOUNy
- [8] Kolektiv autorů: Aktuální problémy provozů městských vodovodních sítí: Sborník přednášek: Dům techniky ČSVTS Brno,1981: Ev. číslo:60/515/81
- [9] Korpová, K. a kol. 2017. Význam obsahu stopových látok v pitnej vode pre zdravie človeka, (Informačný systém Pitná voda), ÚVZ SR, 7 strán.
(http://www.uvzsr.sk/docs/info/tb/22032017/UZV_Voda-letak.pdf)
- [10] Agresívna voda: Posúdenie rozsahu problému na JSTOR
- [11] Ряді́ння ціфр аїаґ - ×ññғейІ Радлі́нціаір`âıăř' - ñłóíč÷İņēŕ`Āčāēcñńļę Neftegaz.RU
- [12] Ćlńñęŕ`âıăř: еҫөйdđľäлěчңü ч еҫөёë ā÷çňũ? | AquaBoss
- [13] Радлі́нціаіўläîãű (gazprominfo.ru)
- [14] Ochrana vodovodných inštalácií pred korózioiu a inkrustációu – Siliphos (ezv.sk)
- [15] Cvelihárová, D.,Pauliková, A. Legislatívna podpora pre zabezpečenie požadovanej kvality vody v distribučných systémoch. In: Globálne existenciálne riziká 2019: Recenzovaný zborník príspevkov z 9 medzinárodne vedeckej konferencie. Žilina (Slovensko): Strix s. 114-124. ISBN 978-80-89753-35-2
- [16] Pauliková, A. Cvelihárová, D. Niektoré aspekty fyzikálneho pôsobenia na kvalitatívne vlastnosti vody. In: Nástroje environmentálnej politiky: Recenzovaný zborník z VIII. medzinárodnej vedeckej konferencie, 9.3.2018, Bratislava. Žilina (Slovensko) : Strix s. 44-48.ISBN 978-80-89753-28-4
- [17] Cvelihárová, D.,Pauliková, A.Charakteristika anorganických látok a vodného kameňa. In: Motivation - Education - Trust - Environment - Safety 2020: Recenzovaný zborník z V. medzinárodnej vedeckej konferencie, Ružomberok 21.2.2020. Bratislava (Slovensko): Slovenská spoločnosť pre životné prostredie s. 141-151. ISBN 978-80-973460-7-2
- [18] STN 75 7151 | SUTN (unms.sk)
- [19] Repiping s PEX, aby sa zabránilo korózii agresívnej vody - Super BrothersRepipe (repipesacramento.com)
- [20] [https://fn.uniba.sk/fileadmin/prif/envi/kg/LifeWater/PDF/Munka et al W2019.pdf](https://fn.uniba.sk/fileadmin/prif/envi/kg/LifeWater/PDF/Munka_et_al_W2019.pdf)